

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-121180

(43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.Cl. C22C 27/06
 C22C 1/00
 C22C 30/00
 C22F 1/11
 // C22F 1/00
 C22F 1/00

(21)Application number : 08-273438

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 16.10.1996

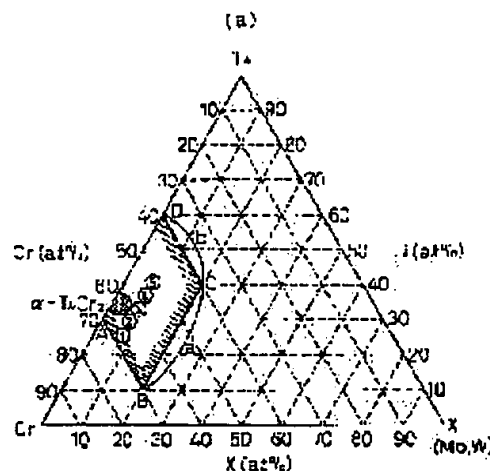
(72)Inventor : NAKAMURA KENJI
 IBA HIDENORI

(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen storage alloy requiring no particular use of expensive alloying elements such as V, having a hydrogen absorbing and releasing capacity equal to that of the conventional BCC type hydrogen storage alloy, and advantageous in respect of manufacturing costs, and its production.

SOLUTION: The hydrogen storage alloy has a composition represented by formula $Ti_{100-a-b}Cr_aX_b$ [where X is at least either of Mo and W and the symbols (a) and (b) satisfy, by atomic %, $40 \leq a \leq 70$ and $0 < b \leq 20$, respectively] and also has a crystalline cubic structure composed of body-centered structure (BCC type). As the method of manufacture of this hydrogen storage alloy, the aforesaid alloy is melted and cast, and the resultant ingot is held at 1200-1400°C (excluding TiCr single phase region) for 1-5hr and then subjected to rapid cooling treatment, by which the crystalline structure is provided with body-centered cubic structure (BCC type) at ordinary temp.



(b)

	(at%)		
	Ti	Cr	X
①	77	55	?
②	30	53	?
③	33	60	?
④	36	57	?
⑤	39	54	?

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-121180

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 2 C 27/06

C 2 2 C 27/06

1/00

1/00

N

30/00

30/00

C 2 2 F 1/11

C 2 2 F 1/11

// C 2 2 F 1/00

6 4 1

1/00

6 4 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-273438

(22) 出願日

平成8年(1996)10月16日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 中村 賢治

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 射場 英紀

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

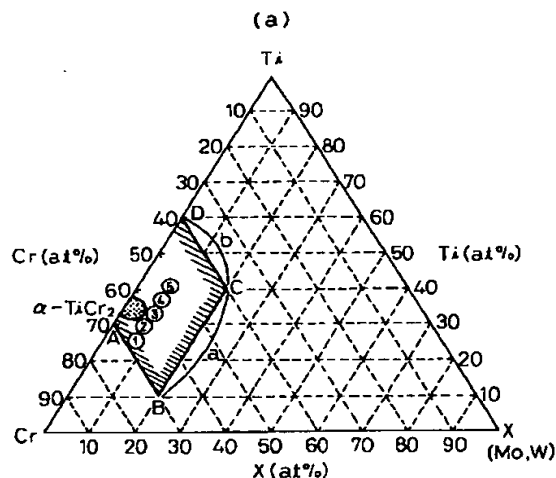
(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、水素吸蔵合金に関し、特に高価なV等の合金元素を使用することなく、かつ従来のBCC型水素吸蔵合金と同レベルの水素吸放出能を有する製造コスト的に有利な水素吸蔵合金およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 組成が、一般式 $Ti_{100-a-b}Cr$

、 X 、但し、 X はMo、Wの少なくとも1種で、式中 a 、 b は原子%表示で、 $40 \leq a \leq 70$ 、 $0 < b \leq 20$ で表され、かつ結晶立方構造が体心構造(BCC型)であることを特徴とし、前記合金を、溶解・鋳造後、前記インゴットを1200~1400℃(ただし、 $TiCr_2$ 単相領域を除く)の温度で1~5時間保持し、その後急冷処理をすることによって、結晶構造が常温で体心立方構造(BCC型)を有するようになすことを特徴とする。



(b)

	(at%)		
	Ti	Cr	X
①	27	66	7
②	30	63	7
③	33	60	7
④	36	57	7
⑤	39	54	7

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成が、一般式 $Ti_{100-a-b}CrX_b$ 、

ただし、 X は Mo 、 W の少なくとも1種で、式中 a 、 b は原子%表示で、 $40 \leq a \leq 70$ 、 $0 < b \leq 20$ で表され、かつ結晶構造が体心立方構造（BCC型）であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項2】 請求項1の合金を、溶解・鋳造後、該インゴットを1200～1400℃（ただし、 $TiCr_2$ 単相領域を除く）の温度で1～5時間保持し、その後急冷処理を施すことによって、結晶構造が常温で体心立方構造（BCC型）を有するようになすことを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵合金に関し、特に高価なV等の合金元素を使用することなく、かつ従来のBCC型水素吸蔵合金と同レベルの水素吸放出能を有し、製造コスト的に有利な水素吸蔵合金およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水素の貯蔵・輸送手段として、水素吸蔵合金は、合金自身の体積の約1000倍以上の水素ガスを吸蔵し貯蔵することが可能であり、その体積密度は、液体あるいは固体水素とほぼ同等かあるいはそれ以上である。この水素吸蔵材料として、V、Nb、TaやTiVMn系、TiVCr系合金などの体心立方構造（以下BCCと呼称する）の金属は、すでに実用化されているLaNi₅などのAB₅型合金やTiMn₂などのAB₂型合金に比べ、大量の水素を吸蔵することが古くから知られていた。これは、BCC構造では、その結晶格子中の水素吸蔵サイトが多く、計算による水素吸蔵量がH/M=2.0（原子量50程度のTiやVなど合金では約4.0wt%）と極めて大きいためである。

【0003】また、純バナジウム合金においては、結晶構造から計算された値とほぼ同じ約4.0wt%を吸蔵し、その約半分を常温常圧下で放出する。同じ周期表の5A族の元素のNbやTaにおいても同様に大きな水素吸蔵量と良好な水素放出特性を示すことが知られている。しかし、V、Nb、Taなどの純金属では、コストが非常に高いため、水素タンクやNi-MH電池などある程度の合金量を必要とする工業的な応用では、Ti-VなどのBCC構造を有する成分範囲の合金において、その特性が検討されてきた。一方、このようなTiを含むBCC型水素吸蔵合金は、高容量であるがいずれも高価なVを含むので、これに対してVを含むことなくかつ同等レベルの容量を有する水素吸蔵合金は、電気自動車（EV）用水素タンクなどの高容量な水素吸蔵合金を必要とするアプリケーションにおいて、画期的なコストメリットが期待できる。

【0004】また、VはNi-MH電池中の電解液に溶

出するが、これを含まない合金では、Ni-MH電池の負極材への適用も期待できる。この分野の公知技術として、特開平4-210446号公報には、比較的安い材料費で水素吸蔵量を増大し、さらに反応速度を大きくすることを目的に、TiCrMo系およびTiCrMoFe系において、高純度Arガス雰囲気下でアーク溶解し、-40℃での水素吸放出量、さらに吸蔵・放出の効率、および反応速度を改善できることが開示されている。また、特開昭61-176067号公報には、Ti-Cr合金にアルカリ土類金属等から選ばれる一種の元素を添加して、充放電によるサイクル寿命の長い水素吸蔵電極を提供するための水素吸蔵合金が開示されている。

【0005】しかし、これらのBCC合金では、V系において問題とされている反応速度が遅い、活性化が困難という点に加えて、実用的な温度・圧力では吸蔵のみで放出量は少ない等の新しい問題点も生じている。この結果、BCC相を主たる構成相とする合金は、いまだ実用には至っていない。さらに、V等の高価な合金元素を含有せず、かつ水素吸放出特性が優れた合金の開発が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来のBCC型水素吸蔵合金のTi-V-Mn系、Ti-V-Cr系合金におけるVをMoおよび/またはWで置換することを検討し、高容量で安価な水素吸蔵合金を提供する。また、本発明の他の目的は、前記製造コスト的に有利で水素吸放出特性が優れた合金により、水素タンクやNi-MH電池用として工業的規模に適用可能とする水素吸放出特性を有する水素吸蔵合金を提供する。また、本発明の別の目的は、上記の新規BCC合金によって、低コストで工業的規模における製造を可能とするための最適な製造工程を熱処理方法で達成する。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、組成が、一般式 $Ti_{100-a-b}CrX_b$ 、ただし、 X は Mo 、 W の少なくとも1種で、式中 a 、 b は原子%表示で、 $40 \leq a \leq 70$ 、 $0 < b \leq 20$ で表され、かつ結晶構造が体心立方構造（BCC型）であることを特徴とする水素吸蔵合金によって達成される。また、上記の目的は、前記合金を、溶解・鋳造後、前記インゴットを1200～1400℃（ただし、 $TiCr_2$ 単相領域を除く）の温度で1～5時間保持し、その後急冷処理をすることによって、結晶構造が常温で体心立方構造（BCC型）を有するようになすことを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法によっても達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の合金の例として、Ti-Cr-Mo系合金での範囲を、図1に示す。この三元状態図では、Ti-Cr系の $TiCr_2$ であるラーベス相

の単相領域が存在し、本発明はこの範囲を回避し結晶構造がBCCからなる範囲とするものである。すなわち、図1の点A($Ti_{30}Cr_{70}$)、B($Ti_{10}Cr_{70}X_{20}$)、C($Ti_{40}Cr_{40}X_{20}$)、およびD($Ti_{60}Cr_{40}$)からなる線分で囲まれた範囲内で、ただし、AD以外の線分上を含む組成とするものである。

【0009】一方、これまでの本発明者等の知見では、BCC合金のなかでも、その内部でスピノーダル分解により、ナノオードの微細な二相に規則的に分解した合金では、水素放出特性が著しく改善される。本三元系合金の基本となる二元系状態図で、特にTi-Cr系、Cr-Mo系およびCr-W系では、二相分離の領域が存在することがわかる。一例として図6に、Ti-Cr系の二元の状態図を示す。この図では、 $TiCr_2$ の1370℃と共析点を結ぶ二相分離の固相線があり、これ以上の温度では、均一BCC相である。このような状態図においては、スピノーダル分解により形成され特定の結晶方位に成長した格子定数の異なる二相が、1.0nmから10.0nmの間隔で周期的構造を有することになる。

【0010】この規則的なナノオード周期構造により、BCC合金が構造的に持つ大きな水素吸蔵量を、実用的な温度と圧力域で放出させ、かつ活性化条件を緩和し、反応速度を改善することができる。一方、本発明の合金系におけるBCC均一相の存在領域をより具体的に示したのが、図5の $TiCr_2$ と第三元素としてのMoおよび/またはWをXとした擬二元系状態図である。この図で本発明の熱処理温度は斜線で表示される部分、すなわち、前記 $TiCr_2$ 単相領域を除外して、BCCを均一に室温まで持ち来ることが可能なる範囲とするものである。

【0011】以上のように、本発明は、高価なVを用いることなく、従来のBCC型水素吸蔵合金と同レベルの水素吸放出能を有する合金を提供可能とする。さらに、製造工程の最適化による低コスト化も可能とする。次に、本発明の合金組成および熱処理条件について説明する。本発明の合金組成は、Ti、Crと、Moおよび/またはWを成分とするので、従来のV等を使用した水素吸蔵合金に比較して、コストを低減しかつV等をMoおよび/またはWで置換した成分であり、状態図における溶体化処理範囲を拡大し、そのため相分離が十分に起こり、二相状態で水素吸放出特性に優れた合金が得られる。以下、本発明の成分限定理由について説明する。一般式 $Ti_{100-a-b}Cr_aX_b$ 、但し、XはMoおよび/またはW、式中a、bは原子%表示で、 $40 \leq a \leq 70$ 、 $0 < b \leq 20$ で表される。前記組成範囲はBCC相の均一化と、熱処理による合金中の二相分離状態での結晶構造の歪みを最適化し、水素吸蔵合金としての水素の移動度を促進可能とする微細組織にできる最適なる組成といえる。

【0012】すなわち、Crが40at%未満では、水

素吸蔵合金の水素吸放出特性（圧力組成等温線：PCT線図）における平衡圧力が低く、吸蔵した水素を再び常温で取り出すことが困難となる。また、Crが70at%超では、前記平衡圧力が高11常温での水素吸蔵量が少ない。さらに、Moおよび/またはWが、0at%では熱処理を施しても合金がBCC化されない。また、20at%超では水素吸蔵量が低下するため実用的でなくなる。このため上記の組成範囲に限定した。Moおよび/またはWの好ましい範囲は5%以上20%以下である。また、Crの好ましい範囲は50%以上70%以下である。

【0013】本発明では、前記合金をBCC相が均一に出現し、水素吸放出量を最大とするように、製造方法としての熱処理条件を規定した。すなわち、母合金を溶解・鋳造後、前記インゴットを、1200~1400℃（ただし、 $TiCr_2$ 単相領域を除く）の温度で1~5時間保持し、その後油中または氷水中にて急冷処理することによって、合金をBCC化することを特徴とする。すなわち、本発明の熱処理条件としては、上記の組成範囲の合金においては、水素吸蔵量の高容量なBCC相が1200℃以上においてのみ安定に存在することになる。一方、誘導加熱法、アーク溶解法などにより熔融された合金は、通常冷却時に1200℃以下でより安定なC14ラーベス相へと変態する。このため、上記組成にてBCC相を形成するためには、高温安定なBCC相を常温まで凍結する必要がある。

【0014】

【実施例】本発明の実施例として水素吸蔵合金の試料を次のように作成した。組成は本発明の範囲、すなわち図1(a)のABCD内の組成範囲として、図1(b)に示す① $Ti_{27}Cr_{66}Mo_7$ 、② $Ti_{30}Cr_{63}Mo_7$ 、③ $Ti_{33}Cr_{60}Mo_7$ 、④ $Ti_{36}Cr_{57}Mo_7$ 、⑤ $Ti_{39}Cr_{54}Mo_7$ に成分調整した。試料は、全て水冷銅ハースを用いたアルゴン中アーク溶解で約20gのインゴットで行った。本実施例のデータはすべて鋳造後1400℃で2時間加熱した後水冷する熱処理を行って組織をBCCとし、このインゴットを空气中で粉砕し、活性化処理として、60℃、10⁻⁴torr真空引き+50atm水素加圧を4サイクル繰返し行った後、合金の水素吸蔵量と水素吸放出特性は、容積法による圧力組成等温線測定法(JIS H7201)に規定されている真空原点法で行ったものである。

【0015】また、合金の構造解析は、透過電子顕微鏡と付属のEDX（エネルギー分散型X線回折）を用いて行った。さらに透過電子顕微鏡で得られた情報をもとに結晶構造モデルを作成し、粉末X線回折データのリートベルト解析を行った。リートベルト解析は通常のX線回折法とは異なり、回折強度を用いて結晶構造パラメータを精密化できるとともに、各相の重量分率を計算により求めることが可能である。リートベルト解析には、無機材質研究所泉博士の開発した解析ソフトRIETAN9

4を用いた。

【0016】図2は本実施例の前記①～⑤の試料についての0℃での水素吸蔵および放出過程を示す図である。この図で、①Ti₂₇Cr₆₀Mo₇ および②Ti₃₀Cr₆₀Mo₇ は水素吸蔵量が小さく殆ど放出しない。③Ti₃₃Cr₆₀Mo₇ および④Ti₃₆Cr₅₇Mo₇ では、水素吸蔵量が改善され、③Ti₃₃Cr₆₀Mo₇ のプラト平衡圧はほぼ1MPaに近く、④Ti₃₆Cr₅₇Mo₇ では1MPa以下で、吸蔵・放出とも最大の値を示し、プラト平坦性においても良好な値を示している。また、⑤Ti₃₉Cr₅₄Mo₇ については、水素吸蔵量は小さく、殆ど放出しない傾向を示している。図3に前記⑤Ti₃₉Cr₅₄Mo₇ について、0℃および40℃での水素吸蔵特性を示す。本成分においては40℃において、水素吸蔵量および放出量ともに改善され、かつプラト圧における平坦性もかなり良好な結果であって、本成分系は実用上有望であることが分かった。

【0017】圧力組成等温線の平坦な領域の圧力（プラト平衡圧）は、図8（a）および（b）のようにTi/Crの組成比により変化する。この図はTi-Cr-Mo系のMoを7at%に固定して、TiとCrの量を変化させたものであ

10

*る。本発明では、水素タンクやヒートポンプなどのアプリケーションの使用環境として考えられる-40℃で10MPa以下の吸蔵圧を示す合金組成、および100℃で0.01MPa以上の放出圧を示す合金組成を請求範囲とした。

【0018】また、図4に、Ti₄₁Cr₅₆W₃について、前記と同様にアーク溶解後、1400℃で2時間保持後、水焼入れの熱処理を施したサンプルの水素吸蔵および放出過程（PCT特性）を示す。この図で、40℃での最大水素吸蔵量は約2.3Wt%、0℃で約2.4Wt%の良好な値を示し、放出特性においても40℃では、プラト圧における平坦性もかなり良好な結果を示している。図3および図4は略同一の水素吸蔵特性であって、このことから、WではMoに比較して原子量が約2倍であることから、添加量が少なくてもBCC化効果が十分に得られることによるものと考えられる。表1に本発明材と比較材の水素吸放出能の比較を示す。

【0019】

【表1】

試料	組成	水素吸蔵量(cc/g)	水素放出量(cc/g)
発明材	Ti ₃₃ Cr ₆₀ Mo ₇	598	423
	Ti ₃₆ Cr ₅₇ Mo ₇	674	502
比較材	Ti ₂₀ Cr ₇₉ Mo ₇	146	40

【0020】この表より、本発明のTi₃₃Cr₆₀Mo₇ では、水素吸蔵量が598cc/gで、放出量は598cc/gで、Ti₃₆Cr₅₇Mo₇ では、水素吸蔵量が674cc/gで、放出量は502cc/gと良好な値を示している。一方、比較材のTi₂₀Cr₇₉Mo₇ では、水素吸蔵量が146cc/gで、放出量は40cc/gと前記本発明材に比較してかなり小さな値を示している。本発明材は明らかにラーベス合金より有効水素移動量が多く、水素吸放出特性に優れ、その特性値は従来のVを含むBCC合金と同レベルである。また、表2に組成④Ti₃₆Cr₅₇Mo₇ について、母合金と熱処理後のXRDによるBCCとラーベス※

※ス相との相分率を比較で示す。

【0021】図7（a）および（b）に、Ti₄₁Cr₅₆W₃についてのXRD（Cu電極、出力48kV）のX線相対強度と回折角度のチャートを示す。（a）図は、アーク溶解直後のサンプルで、（b）図は、熱処理材（1400℃→水冷）についての結果である。アーク溶解直後はラーベス相とその他相が存在していたが、熱処理によりBCC均一単相になっていることが分かる。

【0022】

【表2】

	BCC	ラーベス
母合金	0	100
1300℃×2hr-油冷	86	14

【0023】これより、母合金がラーベス単相であるのに対し、熱処理された合金は顕著にBCC化しているのが分かる。

【0024】

【発明の効果】本発明によって、高価なV等を含むことなく、かつ水素吸放出特性が従来のV等を含む合金並であるBCC型水素吸蔵合金が製造可能となる。また、合金原料費の大幅な削減が図れる。従って、本発明によつ

★て、高容量なBCC型水素吸蔵合金を極めて低コストで製造することができ、各種用途への実用化が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のTiCrX（Moおよび/またはW）系の三元状態図上に示した図による組成を示し、（a）組成範囲、（b）TiCrMo系の実施例組成を示す図である。

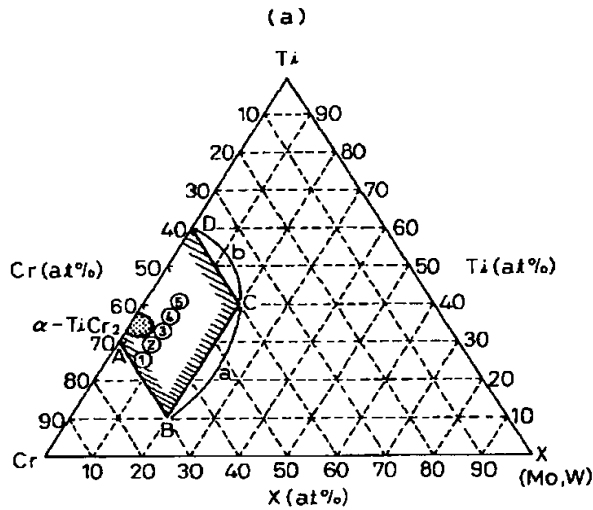
【図2】本発明の実施例に係るTiCrMo系の組成による水素吸放出特性を示すPCT図である。

【図3】本発明の実施例に係るTiCrMo系の0℃と40℃における水素吸放出特性を示すPCT図である。

【図4】本発明の実施例に係るTiCrW系の0℃と40℃における水素吸放出特性を示すPCT図である。

【図5】本発明の熱処理範囲をTiCr₂-X擬二元系状態図である。

【図1】



(b)

	(at%)		
	Ti	Cr	X
①	27	66	7
②	30	63	7
③	33	60	7
④	36	57	7
⑤	39	54	7

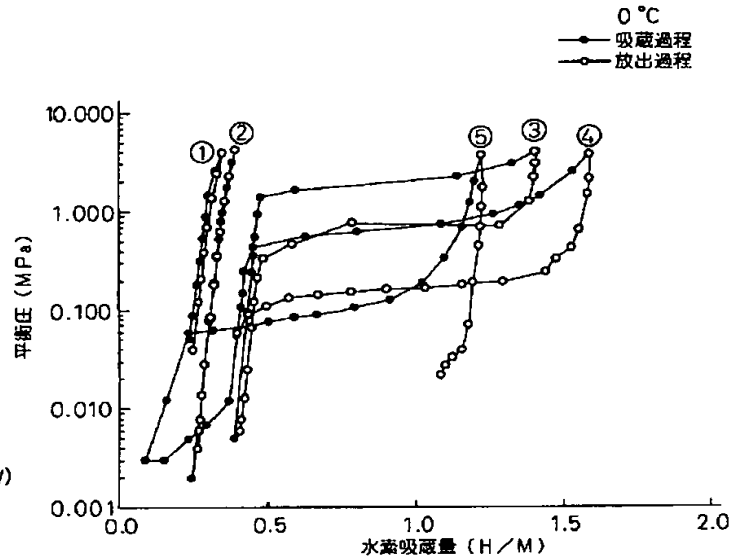
* 【図6】本発明に関連するTi-Cr系二元状態図である。

【図7】本発明の実施例に係るTiCrW系のXRDのチャートで、(a) アーク溶解直後、(b) 熱処理後のものである。

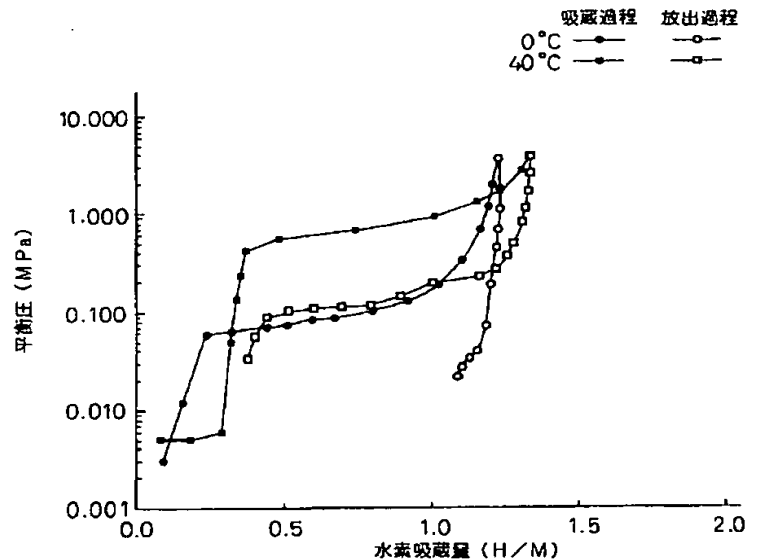
【図8】本発明の実施例に係るプラト平衡圧とCr量との関係を示し、(a) -40℃の吸蔵圧、(b) 100℃の放出圧を示す図である。

*

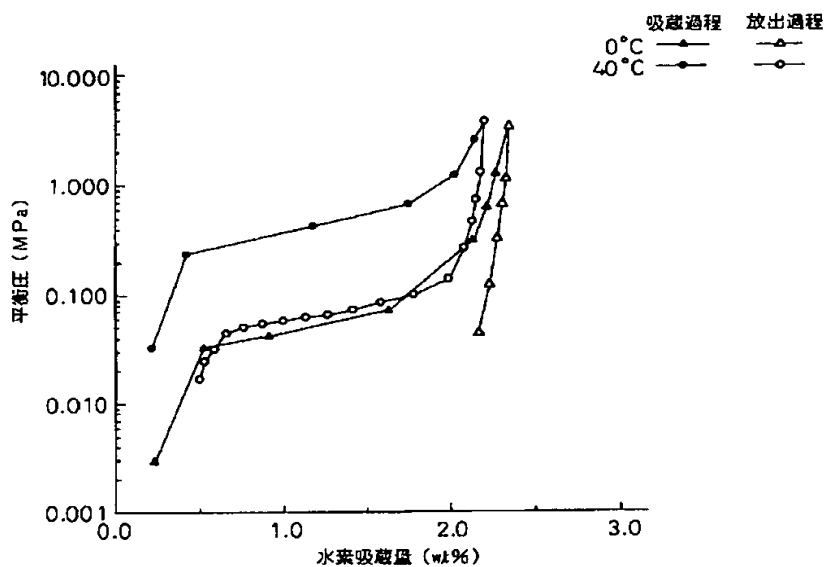
【図2】



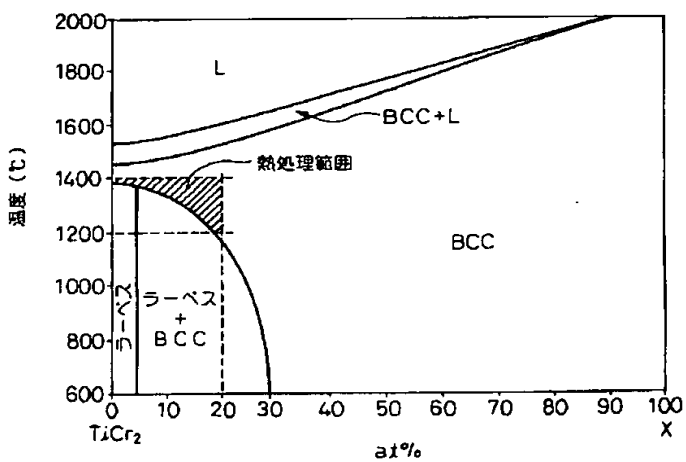
【図3】



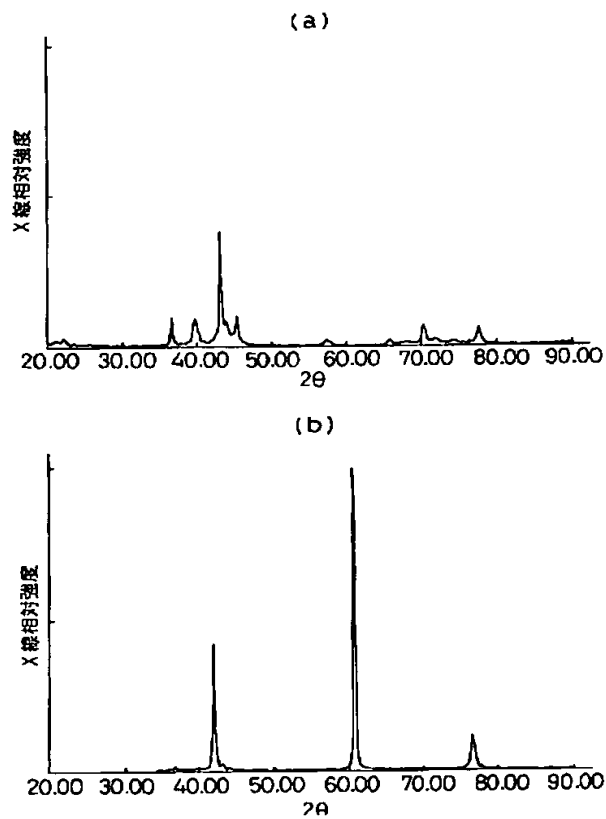
【図4】



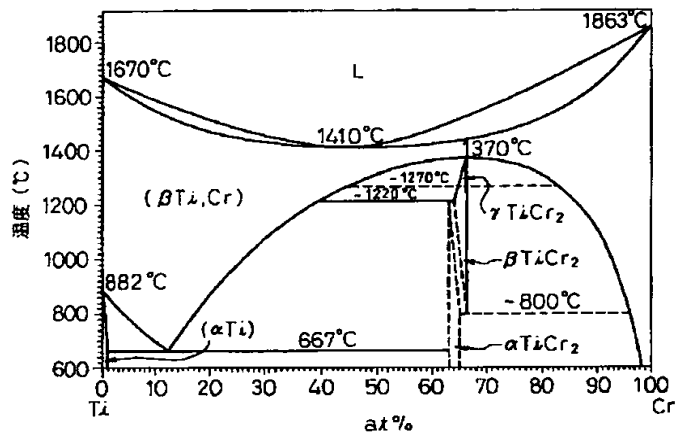
【図5】



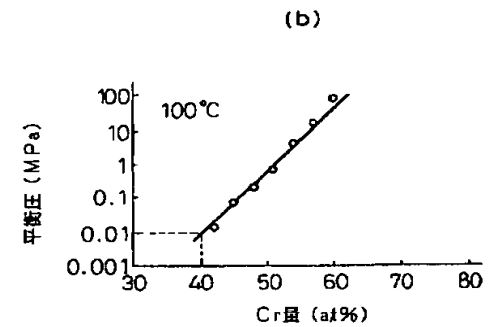
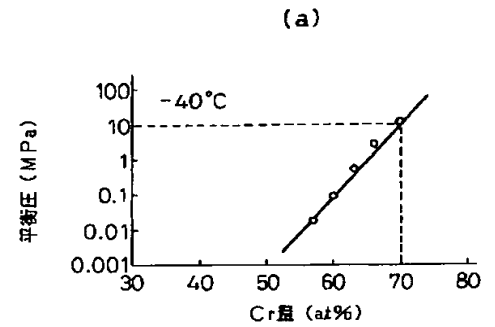
【図7】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 2 2 F 1/00

識別記号

6 9 1

F I

C 2 2 F 1/00

6 9 1 B

6 9 1 C